

IMPROVED MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONATE

Publication number: JP60173016

Publication date: 1985-09-08

Inventor: BIKUTAA MAAKU

Applicant: GEN ELECTRIC

Classification:

- international: C08G63/00; C07C68/06; C07C69/96; C08G64/20; C08G63/00;
C07C68/00; C07C69/00; C08G64/00; (IPC1-7): C08G63/62

- european: C07C68/06; C07C69/96

Application number: JP19840274198 19841227

Priority number(s): US19830555895 19831227

Also published as:



US4609501 (A1)

DE3445553 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP60173016

Abstract of corresponding document: **US4609501**

An improved process for the preparation of aromatic carbonates selected from aliphatic aromatic carbonates and diaromatic carbonates comprising reacting at least one phenolic compound with at least one dialiphatic carbonate or at least one aliphatic aromatic carbonate in the presence of a catalytic amount of a catalyst comprised of (i) at least one Lewis acid, and (ii) at least one protic acid.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A)

昭60-173016

⑦ Int. Cl.⁴
C 08 G 63/62識別記号 庁内整理番号
6537-4J

⑧ 公開 昭和60年(1985)9月6日

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑨ 発明の名称 芳香族カーボネートの改良製造方法

⑩ 特 願 昭59-274198

⑪ 出 願 昭59(1984)12月27日

優先権主張 ⑫ 1983年12月27日 ⑬ 米国(U S) ⑭ 565895

⑯ 発 明 者 ビクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリー
ゴールド・コート、701番⑰ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリ アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ
ック・カンパニー イ、リバーロード、1番

⑱ 代 理 人 弁理士 生 沼 徳二

要 綱 要

1 発明の名称

芳香族カーボネートの改良製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 触媒量の触媒の存在下でフェノール化合物を芳香族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートと反応させることからなる、脂肪族芳香族カーボネートおよび芳香族カーボネートから選択された芳香族カーボネートの改良された製造方法において、(i)少なくとも1種のハイス種と(ii)少なくとも1種のプロトン酸との協同的触媒部を触媒として用いることを特徴とする方法。

(2) 前記触媒量が、使用する芳香族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートの量を基準として、約0.1〜約2重量部の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記ハイス種と前記プロトン酸の前記協同的触媒部中の前記ハイス種と前記プロトン酸の重量比が約0.1:1〜約1:1.5であることを特徴

とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(4) 前記プロトン酸が無機プロトン酸から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(5) 前記無機プロトン酸がHCl、HBr、H₂SO₄およびH₃PO₄から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の方法。

(6) 前記プロトン酸が有機プロトン酸から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(7) 前記有機プロトン酸が有機スルホン酸から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の方法。

(8) 前記有機スルホン酸がアルキルスルホン酸から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。

(9) 前記有機スルホン酸がアリールスルホン酸から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。

(10) 前記有機プロトン酸が有機スルホン酸か

ら選択されることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の方法。

と発明の詳細な説明

発明の背景

従来、ジ脂肪族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートのような有機カーボネート類は、一般に触媒を用、たとえば有機塩基または有機塩基の存在下でフェノール類またはアルコール類とホスゲンとを反応させて製造されている。しかし、ホスゲンは毒性であるため、これらの有機カーボネートの製造に際しホスゲンの使用を避けること望ましいことがある。

ジアルキルカーボネート（炭酸ジアルキルエステル）のようなジ脂肪族カーボネート類はアルコール類からホスゲンを使用しない別の経路、すなわち一酸化炭素と酸素を用いて塩基的に製造し得るので、これらのジ脂肪族カーボネートとフェノール類から脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートをホスゲンを用いずに製造することが可能である。ホスゲンを使用しない

のようなプロセスは米国特許第4,014,514号および第4,014,515号に開示されている。これらの特許に開示されているのは、メイス酸および亜亜酸化炭素から選択される触媒の存在下でのジアルキルカーボネートとフェノール類からのアルキルアリアルカーボネートおよびジアリアルカーボネートの製造である。

しかしながら、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するための、現在利用可能な方法よりも有効かつ効率的であるとホスゲンを使用しない方法が開発されれば大いに有利であろう。したがって、本発明の目的は、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するための上記の如きホスゲンを使用しないエステル交換方法を提供することである。

発明の概要

本発明は、

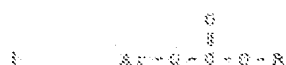
- (i) 少なくとも1種のメイス酸、および
- (ii) 少なくとも1種のプロトン酸

の触媒的混合物からなる触媒系を触媒として使用してジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するエステル交換プロセスに関する。

発明の説明

本発明は脂肪族カーボネートから芳香族カーボネートを製造するための改良されたエステル交換方法を対象としており、その特徴とするところは、(i) 少なくとも1種のメイス酸と(ii) 少なくとも1種のプロトン酸との触媒的混合物からなる触媒系を触媒として存在させて反応を実施することである。

本発明の方法によつて製造し得る芳香族カーボネート類には脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートが含まれる。脂肪族芳香族カーボネートは次の一般式で表わし得る。

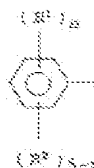


ここで、Rは一般に脂肪族炭化水素基から選択される。Arは一般に芳香族基である。

Rが表わす好ましい一般の脂肪族炭化水素基

はアルキル基およびシクロアルキル基である。好ましいアルキル基は炭素原子を1〜約12個含有するものであり、これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分岐アルキル基が含まれる。これらのアルキル基の非限定例のいくつかにはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシルおよびヘプチルが含まれる。好ましいシクロアルキル基は炭素原子を3〜約7個含有するものであり、これらシクロアルキル基の非限定例のいくつかとしてはシクロプロpan、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが含まれる。

Arで表わされる一般の芳香族基には炭素原子を6〜12個含有するアリアル基が含まれる。フェニル、ナフチルおよびピラニルが含まれる。好ましいアリアル基は次の一般式で表わされるものである。



ここで、 R^1 は、それぞれ独立に、一個の炭化水素基およびヘテロゲン基から選択され、 R^2 は水素であり、 n は0～5の値を有する整数である。

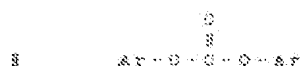
R^1 が表わす一個の炭化水素基はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基およびアルカリール基が含まれる。

R^1 が表わす好ましいアルキル基は炭素原子を1～約12個含有するものであり、これらには直鎖および分枝アルキル基が含まれる。 R^1 が表わす好ましいシクロアルキル基は炭素原子を4～約7個含有するものである。好ましいアリール基は炭素原子を6～12個含有するものであり、フェニル、ピフェニルおよびナフチルが含まれる。 R^1 で表わされる好ましいアルアルキルおよびアルカリール基は炭素原子を7～約14個

含有するものである。

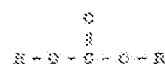
R^1 が表わす好ましいヘテロゲン基は酸素および硫黄である。

ジ芳香族カーボネート類は次の一般式で表わし得る。



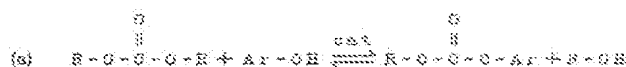
ここでArは上記に定義したものである。

本発明の脂肪族芳香族カーボネートを製造するには、本発明の触媒を触媒量で存在させて、一般式：Ar-OH（式中Arは前記定義のとおりである）のフェノール類を、一般式：



（式中Rは前記定義のとおりである）のジ脂肪族カーボネートと反応せられたい。

このフェノール類とジ脂肪族カーボネートの反応は次式で表わし得る。



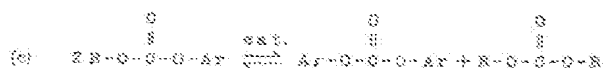
ここで、RおよびArは前記定義のとおりであり、cat.は触媒量の本発明の触媒である。

本発明のジ芳香族カーボネートの製造方法には2通りあり、そのいずれでもよい。第1の方法では、上記のようにして生成した脂肪族芳香族カーボネートを触媒量の本発明の触媒の存在下でフェノール類と反応させる。この反応は次の一般式で表わし得る。



ここで、R、Arおよびcat.は前記定義のとおりである。

第2の方法では、本発明の触媒の触媒量を存在させて行なわれる脂肪族芳香族カーボネートそれ自身の間のまたはそれと他の脂肪族芳香族カーボネートとの間の反応が促進される。この反応は次の一般式で表わすことができる。



ここで、Ar、Rおよびcat.は前記定義のとおり

である。

式例、(b)および(c)で示される反応は、触媒や溶媒の存在下または不在下で約0℃～約200℃で、好ましくは約100℃～約250℃の温度で実施し得る。これらの反応は大気圧以下から大気圧以上の範囲の圧力、たとえば約0.1～約5.5気圧で行なうことができる。これらの反応は大気圧で容易に進行する。

式例(a)および(b)で示される反応は平衡反応であるので、反応が完了するまで連続的に平衡を移動するように生成するアルコールを除去すると有利である。アルコールは蒸留によって除去するのが最も便利であるので、式例(a)および(b)で示される式中の反応体を適宜に選択して、触媒物のR-OHの沸点が反応体Ar-OHの沸点より低く、したがって生成と同時に除去され得るようにするのが望ましい。このため、本発明のプロセスでは、低沸点のジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートが好ましい反応体である。すなわち、式1の脂肪族芳香族カーボネートおよび前記の脂肪族

ーボネート中のリは炭素原子を1〜約4個含有する低級アルキル基である。

式(1)で示される反応によるジ芳香族カーボネートの製造もまた、同等有効であるジ脂肪族カーボネートの製造によって完了させるのが便利であろう。このため、脂肪族芳香族カーボネート反応体は、同時に生成するジ脂肪族カーボネートがたやすく除去されるように、低級脂肪族芳香族カーボネートであるのがやはり好ましい。すなわち、脂肪族芳香族カーボネート中のリは炭素原子を1〜約4個含有する低級アルキル基である。

本発明のジ芳香族カーボネートの製造に際しては、反応プロセスを連続的にして同一反応容器中で行なうと好ましい。すなわち、ジ脂肪族カーボネートとフェノール類の反応で脂肪族芳香族カーボネートが生成したら、これを反応容器から取り出すことなく、同一反応容器中で更にフェノール類と反応させてジ芳香族カーボネートを生成させる。

ジ芳香族カーボネートと製造するには通常上

ジ脂肪族カーボネート1モル毎にフェノール類2モルが必要であるが、実際上は一般式フェノール反応体を過剰に用いるのが好ましい。すなわち、たとえばジ脂肪族カーボネートをフェノール類と反応させて脂肪族芳香族カーボネートと製造する又はフェノール類を過剰に用いるのが一般に好ましく、同様にフェノール類を脂肪族芳香族カーボネートと反応させてジ芳香族カーボネートを製造する際にも過剰のフェノール類を使用するのが好ましい。一般にジ芳香族カーボネートの製造には連続プロセスを用いるのが好ましいので、使用するジ脂肪族カーボネート反応体1モル毎に2モルより多いフェノール類を使用するのが好ましい。

本明細書中に記載した交換反応に使用する本発明の酸媒の量は酸量である。酸量とは、ジ脂肪族カーボネートとフェノール類から脂肪族芳香族カーボネートを製造する際、または脂肪族芳香族カーボネートとフェノール類からジ芳香族カーボネートを製造する際のエステル交換反応を触媒するのに有効な量を意味する。この量は一般に、

使用するジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネート反応体の量に基づいて、約0.1〜約2.0重量部、好ましくは約0.1〜約2.0重量部の範囲である。

本発明の酸媒は(1)少なくとも1種のハイス酸と(2)少なくとも1種のプロトン酸との物理的混合物からなる。

ハイス酸は通常知られており、ハイス酸の標準的に許容されている定義によると、本質的には、電子対を受け入れて共有結合を形成することのできる物質である。すなわち、ハイス酸は電子対受容体である。ハイス酸のいくつかの非限定例としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、および SnS_2 。(ただし、 SnS_2 はヘリゲン、アモルフィン、アモルフィンまたはブリークアモンである)が含まれる。

プロトン酸は通常知られており、プロトン酸の標準的に認められている定義によると、本質的にはプロトンを出す物質、すなわちプロトン供与体である。より特定の例は、水素を含む、こ

の水素が酸性を条件すで水素イオン、 H^+ 、すなわちプロトン形成する物質である。プロトン酸には無機プロトン酸と有機プロトン酸が含まれる。特に有用な有機プロトン酸は有機スルホン酸である。プロトン酸の非限定例のいくつかとしては、 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 H_2CO_3 、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタセンスルホン酸、メタンホスホン酸および RBr が含まれる。

本発明の酸媒系を形成するハイス酸とプロトン酸の混合物は、この混合物の酸媒活性を高めるかまたは改良するのに有効な量のプロトン酸を含む。通常この混合物は、ハイス酸対プロトン酸の重量比が約20:1〜約1:1になるように調整を含む。

従って、少なくとも1種のハイス酸と少なくとも1種のプロトン酸の物理的混合物からなる本発明の酸媒系はいずれのエステル交換反応を触媒するのにも有効であると思われる。すなわち、本明細書の図式および実施例はジ脂肪族カーボネート

から脂肪族芳香族カーボネートを製造する例および脂肪族芳香族カーボネートからシオキ族カーボネートを製造する例に關して記載したが、この製造法はエステル交換プロセスによる他のエステル類の製造にも有効であると考えられる。

本発明の製造法は、少なくとも1種のハイス酸と少なくとも1種のプロトン酸を協同的混合物として含有している。すなわち本発明の系は、たとえば、プロトン酸1種と混和した2種のハイス酸を含有してもよいし、あるいは1種のプロトン酸と混和した2種の異なるハイス酸、1種のハイス酸と混和した3種の異なるプロトン酸、または、2種以上の異なるプロトン酸と混和した2種以上の異なるハイス酸を含有していてもよい。

好ましい具体例の説明

本発明をより詳細にかつ明らかに説明するため以下に実施例を記載する。これらの実施例は、本明細書中に開示しかつ特許請求の範囲に定義した本発明を限定するものでなく、単に本発明を列示するためだけのものである。

メチルアルコールを連続的に集めその量を記録する。反応を7時間続け、7時間の反応時間の終了時に反応混合物を秤量し、メチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートをガスクロマトグラフピークによって分析する。結果は後述の表1に示す。

実施例2

以下実施例1の手順を繰り返すが、ただし、トリ[メキン(ジブチルスタンニレン)]酸塩4.5の代わりにマレイン酸ジブチルエステル4.5を使用する。結果は後述の表1に示す。

実施例3

トリ[メキン(ジブチルスタンニレン)]酸塩4.5の代わりにジ酸ジブチルエステル4.5を使用する以外は後述実施例1の手順を繰り返す。結果は後述の表1に示す。

以下の実施例は、本発明の方法に従った脂肪族芳香族(アルキルブリー)カーボネートおよびシオキ族(ジブチル)カーボネートのシオキ族(ジブチル)カーボネートからの製造例を示

す。次の実施例1〜3は、ハイス酸酸塩のみを用いたシオキ族(ジブチル)カーボネートからの脂肪族芳香族(アルキルブリー)カーボネートおよびシオキ族(ジブチル)カーボネートの製造例を示す。これらの実施例は、本発明の範囲から見られるものであり、比較のためだけのものである。

実施例1

機械式スターラーと、温度計と、ガラス製攪拌が入っており温度計と温度制御器の付いた蒸留ヘッドでフタをした長さ1フィートのカラムとを備えた500ccのメソックスフロート、フェノール18.82g(20モル)とトリ[メキン(ジブチルスタンニレン)]酸塩4.5を入れ、この混合物を攪拌しながら100度まで加熱する。この温度に達したら蒸留漏斗からジエチルカーボネート28.5g(20モル)を滴下して加える。ジエチルカーボネートの添加は、容積温度を100度またはこの付近に維持するように連続で行なう。ジエチルカーボネートの添加終了後約1時間加熱したメ

チルアルコールを連続的に集めその量を記録する。反応を7時間続け、7時間の反応時間の終了時に反応混合物を秤量し、メチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートをガスクロマトグラフピークによって分析する。結果は後述の表1に示す。

実施例4

ガラス製攪拌器を入れ、温度計と温度制御器のついた蒸留ヘッドでフタをした長さ1フィートのカラムと、機械式スターラーと、温度計とを備えた500ccのメソックスフロート、フェノール18.82g(20モル)と、マレイン酸ジブチルエステル4.5およびメタンスタンニレン酸2.25gから成る酸塩系4.5とを入れ、この混合物を攪拌しながら100度まで加熱する。この温度に達したらジエチルカーボネート28.5g(20モル)を蒸留漏斗から滴下して加える。このジエチルカーボネートを添加する際には、ボットの温度が100度またはその付近に維持されるような速度で加える。ジエチルカーボネートの添加終了後約1時間加熱したメチルアルコールを連続的に集め、その量を記録する。反応を7時間続ける。7時間の反応終了時に反応混合物を秤量し、メチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートをガ

スクリーングラフイーによって分析する。結果を表1に示す。

実施例5

ほぼ実施例4の手順を繰り返すが、ただし、実施例4の触媒系4.2.5.7の代わりに、マレイン酸ジブチルスズ4.7とメタンスルホン酸4.5.7から成る触媒系4.8.7を使用する。結果を表1に示す。

実施例6

実施例4の触媒系4.2.5.7の代わりに、ジ酢酸ジブチルスズ4.7とメタンスルホン酸4.5.7から成る触媒系4.8.7を使用する以外は、ほぼ実施例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

実施例7

ほぼ実施例4の手順を繰り返すが、実施例4の触媒系4.2.5.7の代わりにポリ(オキシジブチルスルホレン)4.7と0.5%のH₂Oの4.5.7から成る触媒系4.8.7を使用する。結果を表1に示す。

表 1

実施例	触 媒 (g)		反応アルコール (g)			アルキルアクリルカーボネート (モル%)	
	ルイス酸	ブロン酸	3時間	5時間	7時間	7時間	7時間
1	4.0	0	0	0.5	10.5	4.0	4.0
2	4.0	0	2.5	4.4	6.6	2.7	3.3
3	4.0	0	1.8	5.9	5.7	0.1	0.0
4	4.0	0.25	4.0	10.4	11.6	14.0	2.5
5	4.0	0.5	3.0	8.3	10.2	4.9	1.3
6	4.0	0.5	2.5	4.8	6.2	1.5	0.9
7	4.0	0.5	4.3	9.6	12.4	0.7	4.9

表1のデータから明らかなように、本発明の方法、すなわちルイス酸とプロトン酸の協理的配合物からなる触媒系を使用する方法は、ジ酢酸炭酸カーボネートから酢酸炭酸炭酸カーボネートおよびジ酢酸炭酸カーボネートを製造する際、ルイス酸のみからなる触媒を使用する方法よりも効率的である。たとえば、実施例1と実施例4および7とを比較するとわかるように、本発明の方法では、酢酸炭酸炭酸カーボネートとジ酢酸炭酸カーボネートの両方が本発明の範囲から外れる方法よりも多量に生成する。実施例2と実施例5を比較するとわかるように、本発明の方法によると、ジ酢酸炭酸カーボネートと酢酸炭酸炭酸カーボネートの合計量が触媒としてルイス酸のみを使用する従来技術による方法よりも多くなる。実施例3と実施例6の比較によって示されるように、本発明の触媒を使用する方法では、ジ酢酸炭酸カーボネートと酢酸炭酸炭酸カーボネートのいずれも触媒としてルイス酸のみを使用する方法よりも多量に得られる。

上述の教示に照らして本発明の他の修正および

び変更が可能であることは明らかである。したがって、本発明の上記特定具体例にかんして特許請求の範囲に定義した本発明の範囲内で変更をなし得るものと理解されたい。

特許出願人 住友化学工業株式会社
代理人 (7820) 生 田 徹 二